

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年12 月23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/111398 A1

- (51) 国際特許分類⁷: F01N 3/02, B01D 39/20
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007942
(22) 国際出願日: 2004 年6 月7 日 (07.06.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-161261 2003 年6 月5 日 (05.06.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038004 岐阜県大垣市神田町2 丁目1 番地 Gifu (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小森照夫 (KOMORI, Teruo) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐

川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP). 大野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP). 洪性泰 (HONG, Sungtae) [KR/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP). 押見幸雄 (OSHIMI, Yukio) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).

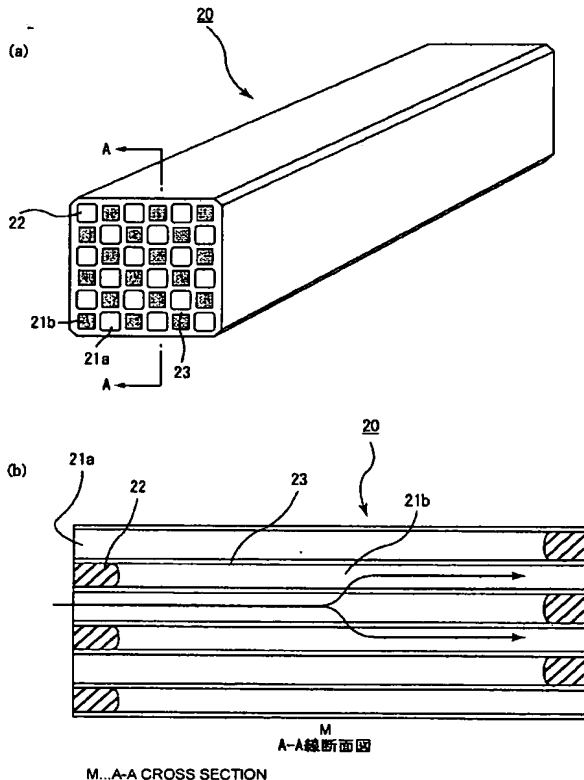
(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5 丁目4 番2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

(続葉有)

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



M...A-A CROSS SECTION

(57) Abstract: A long-life honeycomb structure body having low pressure-loss when it collects particulates and capable of maintaining pressure loss at a low level even after it is treated for recovery. The honeycomb structure body is a honeycomb structure constituted of pillar-like porous ceramic blocks where a large number of through-holes are arranged in the length direction with wall portions in between. The large number of through-holes have a large volume through-hole group and a small volume through-hole group. The large volume through-hole group is formed by sealing the honeycomb structure body at its one end such that the sum of the areas of the through-holes in a cross section normal to the length direction is relatively larger. The small volume through-hole group is formed by sealing the honeycomb structure body at the other end such that the sum of areas of the through-holes in the cross section is relatively smaller. Surface roughness (R_y) of wall surfaces of the through-holes is from 10 to 100 μm .

(57) 要約: 本発明は、パティキュレートを捕集した際の圧力損失が低く、また、再生処理を行っても、圧力損失を長時間低い状態に保つことが可能な長寿命のハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロックからなるハニカム構造体であって、上記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように、上記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように、上記ハニカム構造体の他方の端部で封止されてなる小容積貫通孔群と

からなり、上記貫通孔壁面の表面粗さ R_y は、10~100 μm であることを特徴とする。

WO 2004/111398 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体

技術分野

- [0001] 本出願は、2003年6月5日に出願された日本国特許出願2003-161261号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとしての用途等に用いられるハニカム構造体に関する。

背景技術

- [0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

- [0003] 従来、この種のハニカムフィルタとして、相対的に容積の大きな貫通孔(以下、大容積貫通孔という)と、相対的に容積の小さな貫通孔(以下、小容積貫通孔という)の2種類の貫通孔を設け、大容積貫通孔の排気ガス出口側の端部を封止材により封止するとともに、小容積貫通孔の排気ガス入口側の端部を封止材により封止することにより、入口側が開放された貫通孔(以下、入口側貫通孔ともいう)の表面積を出口側が開放された貫通孔(以下、出口側貫通孔ともいう)の表面積に比べて相対的に大きくし、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制したフィルタが開示されている(例えば、特許文献1、特許文献2の図17参照)。

- [0004] また、上記入口側貫通孔の数を、上記出口側貫通孔の数よりも多くすることによって、同様に入口側貫通孔の表面積を出口側貫通孔の表面積に比べて相対的に大きくし、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制したフィルタが開示されている(例えば、特許文献2の図3参照)。

- [0005] 特許文献1や特許文献2に開示された排気ガス浄化用フィルタに用いられるハニカムフィルタは、入口側貫通孔の表面積の総量と出口側貫通孔の表面積の総量とが等し

いハニカムフィルタと比較すると、入口側貫通孔の表面積が相対的に大きいために、捕集したパティキュレートが堆積層が薄くなり、上述したように、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制することができる。

[0006] さらに、一定量のパティキュレートを捕集した後、ポストインジェクション方式等、エンジンコントロールを行うことにより排気ガス温度を上げたり、ハニカム構造体よりも排気ガスの上流側に設置したヒータの温度を上げることにより、パティキュレートを燃焼させる際、パティキュレートが高温ガスと接触して燃焼しやすくなるため、パティキュレートの燃焼スピードを早くすることができる。

[0007] しかしながら、上述した従来のハニカムフィルタは、パティキュレートを燃焼させた際に燃え滓として残るアッシュは移動せずに貫通孔の壁面上にそのまま堆積する。このため、隔壁に形成されている気孔が塞がれたり、アッシュがブリッジを形成して貫通孔が目詰まりする現象が起こり、圧力損失が急上昇するという問題が発生しやすいことが判明した。

[0008] また、特許文献2の図17に開示されたハニカムフィルタは、大容積貫通孔の表面積を相対的に大きくするにつれて、ハニカムフィルタを構成するハニカム構造体の重量が減少する傾向が現れ、そのために熱容量が低下して熱応答性が良くなる。その結果、パティキュレートの燃焼スピードが早くなりすぎ、アッシュが移動せずに貫通孔の壁面上にそのまま堆積してしまうため、アッシュがブリッジを形成し、貫通孔が目詰まりを起こして圧力損失が急上昇するという問題が発生しやすいことが判明した。

[0009] 特許文献1:特許第3130587号公報

特許文献2:米国特許第4417908号公報(図3、図17等)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、パティキュレートを捕集した際の圧力損失が低く、また、再生処理を行っても、圧力損失を長時間低い状態に保つことが可能な長寿命のハニカム構造体(フィルタ)を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロックからなるハニカム構造体であって、
上記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように、上記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように、上記ハニカム構造体の他方の端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、
上記貫通孔壁面の表面粗さ R_y は、 $10\sim 100\mu m$ であることを特徴とするハニカム構造体。

以下、本発明のハニカム構造体について説明する。

[0012] 本発明では、貫通孔壁面のJIS B 0601に基づく表面粗さ(最大高さ) R_y を、 $10\sim 100\mu m$ としているため、貫通孔壁面の気孔と粒子も適切に配置されて適切な凹凸を形成しており、このような凹凸に起因してパティキュレートの蓄積状態が変わり、パティキュレートを捕集した際の圧力損失を低く抑えることができる。

[0013] また、再生処理を行った際にはアッシュが貫通孔内を排気ガスの出口側まで移動しやすく、貫通孔の壁面にアッシュに起因する目詰まりが発生しにくいため、大容積貫通孔の容積を有効に利用することが可能となり、圧力損失を長時間に渡って低い状態に保つことができ、エンジンへの負荷を低減することができるとともに、長寿命のハニカム構造体を提供することができる。このため、逆洗浄等のメンテナンス費用を低く抑えることができる。

[0014] 本発明において、圧力損失が低くなるメカニズムは定かではないが、次のようであると考えられる。

本発明のハニカム構造体は、大容積貫通孔群と小容積貫通孔群とを有しており、その両端面における開口率が異なるものである。このようなハニカム構造体においては、構造上、大容積貫通孔群を構成する貫通孔同士の上に位置する隔壁の占める割合が多くなる。逆にいうと、大容積貫通孔群を構成する貫通孔と小容積貫通孔群を構成する貫通孔との間に位置する隔壁の占める割合が小さくなる。従って、直接、大容積貫通孔群を構成する貫通孔から小容積貫通孔群を構成する貫通孔へガスが流入しにくくなる。そのため、両端面の開口率が同一のハニカム構造体と比較すると、

エンジンの排気量が同一であれば、隔壁内に流入するガスの流れが早くなり、その結果、パティキュレートや、アッシュが高密度となって隔壁の深くまで浸透しやすくなると考えられる。

- [0015] そのようなものに対して、本発明のハニカム構造体は、さらに、貫通孔壁面が所定の表面粗さを有するものである。このように、貫通孔壁面の表面粗さをある程度粗くした場合、その箇所での煤やアッシュの蓄積状態を不均一にしたり、ガスの流れを局所的に変更させたりすることとなり、壁内に煤やアッシュが入りすぎないようにしたり、煤やアッシュの剥離が可能になりやすくなりやすいたりすることで、厚い堆積層を作らないようにすることができ、低い圧力損失になると考えられる。

そのため、本発明のハニカム構造体では、部分的には煤やアッシュの蓄積量が増すこととなるが、煤やアッシュの剥離が可能であるため、結果的には、圧力損失が小さくなると考えられる。

- [0016] JIS B 0601に基づく表面粗さ(最大高さ) R_y が $100\mu\text{m}$ を超えると、局所的に著しく高い箇所や、局所的に著しく高い箇所が隔壁上に存在することとなる。そして、表面粗さが大きすぎると、パティキュレートが貫通孔の壁面に不均一に堆積しすぎたり、壁内に侵入して堆積が起こるため、パティキュレートを燃焼させた後には、アッシュが壁面上や壁内部に残留するところと、残留しないところとが発生し、アッシュが多く残留するところでは、目詰まりやブリッジを形成しやすくなって、圧力損失が高くなりやすいと考えられる。

- [0017] また、表面粗さ(最大高さ) R_y が $10\mu\text{m}$ 未満であると、貫通孔の壁面が平坦となり、壁面が平坦であると、ガスの流入が起こりにくくなって、上述した剥離の効果を享受することができなくなるため、圧力損失が高くなると考えられる。また、パティキュレートが壁面上に堆積層を作り、アッシュ上に高密度に堆積すると、アッシュが緻密化(かさ密度が上がる)するため、剥離しにくくなる。また、ガスの流入が起こりにくくなると、煤が燃焼しにくくなり、そのため、再生が困難になり、圧力損失が上昇すると考えられる。また、ハニカム構造体が緻密な状態に近づくため、少量のパティキュレートの堆積により急激な圧力損失の上昇が発生し、エンジンに大きな負荷がかかり、パティキュレートの排出量が不安定になる。これに伴い、パティキュレートの捕集状態も不均一に

なり、再生を行った際にアッシュがブリッジを形成し、気孔への目詰まりが発生しやすくなり、これがまた圧力損失上昇の原因となるとも考えられる。

- [0018] なお、JIS B 0601に基づく表面粗さ(最大高さ) R_y とは、粗さ曲線からその平均線_yの方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線との間隔を粗さ曲線の縦倍率の方向に測定し、この値を μm で表したものをいう。

発明の効果

- [0019] 本発明のハニカム構造体では、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低く抑えることができる。

また、本発明のハニカム構造体では、アッシュの堆積に起因する圧力損失を長時間に渡って低い状態に保つことができ、大容積貫通孔の容積を有効に利用することが可能となり、エンジンへの負荷を低減することができるとともに、長寿命のハニカム構造体を提供することができる。このため、逆洗浄等のメンテナンス費用を低く抑えることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロックからなるハニカム構造体であって、
上記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように、上記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように、上記ハニカム構造体の他方の端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、

上記貫通孔壁面の表面粗さ R_y は、 $10\sim 100\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

- [0021] 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロックからなるものであるが、上記多孔質セラミックブロックは、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されることにより構成されていてもよく(以下、上記ハニカム構造体を集合体型ハニカム構造体ともいう)、全体が一体として焼結形成されたセラミック部材から構成されていてもよい(以下、上記ハニカム構造体を一体型ハニカム構造体ともいう)。

さらには、上記多孔質セラミックブロックを含み、その周囲部にシール材層が形成されているものであってもよい。

[0022] 上記集合体型ハニカム構造体の場合、壁部は、多孔質セラミック部材の貫通孔を隔てる隔壁と、多孔質セラミック部材の外壁及び多孔質セラミック部材間の接着材層として機能しているシール材層とから構成されており、上記一体型ハニカム構造体の場合、一種類の隔壁のみにより構成されている。

[0023] また、上記ハニカム構造体には形成される多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように、上記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、上記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように、上記ハニカム構造体の他方の端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなる。

ここで、各貫通孔は、それぞれの貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積が同一で、大容積貫通孔群を構成する一方の端部が封止された貫通孔の数が、小容積貫通孔群を構成する他方の端部が封止された貫通孔の数よりも多くなるように構成されていてもよいし、また、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積が相対的に大きく、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積が相対的に小さくなるように構成されていてもよい。

また、後者の場合、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の数と、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の数とは特に限定されず、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和が、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和よりも大きければ、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0024] また、本発明のハニカム構造体においては、基本ユニットとしての形状の繰り返しが起こっており、その基本ユニットでみて、断面の面積比が異なっている。従って、外周の1〜2セルまでも厳密に測定した場合に、本発明のハニカム構造体に含まれる場合には、その1〜2セルを除いて計算するか、基本ユニットの繰り返しとならない部位を取り除いて計算し、本発明に含まれるか否かを判断する。具体的には、例えば、図8に示すように、貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が、その外周付近近傍以外

の部分で、全て同一であり、かつ、その断面形状が同一の貫通孔について、いずれか一方の端部が封止されるとともに、全体として各端面の封止部と開放部とが市松模様を呈するように配置された構成を有するハニカム構造体は、本発明のハニカム構造体に含まないものとする。

[0025] 図1は、本発明のハニカム構造体の一例である集合体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示す斜視図であり、図2(a)は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。図1に示すハニカム構造体においては、多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔と、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなるものである。

[0026] 図1に示したように、本発明のハニカム構造体10は、多孔質セラミック部材20がシール材層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲には、排気ガスの漏れを防止するためのシール材層13が形成されている。なお、シール材層は、必要に応じて形成されていけばよい。

[0027] また、この多孔質セラミック部材20では、その長手方向に多数の貫通孔21が並設されているが、この貫通孔21は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔21aと、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔21bとの2種類からなり、大容積貫通孔21aは、ハニカム構造体10の排気ガス出口側の端部で封止材22により封止される一方、小容積貫通孔21bは、ハニカム構造体10の排気ガス入口側の端部で封止材22により封止され、これらの貫通孔同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。即ち、大容積貫通孔21aに流入した排気ガスは、必ずこれらの隔壁23を通過した後、小容積貫通孔21bから流出するようになっている。

[0028] 図1に示したハニカム構造体10では、その形状は円柱状であるが、本発明のハニカム構造体は、円柱状に限定されることなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状、大きさのものであってもよい。

[0029] 本発明のハニカム構造体において、多孔質セラミック部材の材料としては特に限定さ

れず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができる。また、本発明のハニカム構造体は、シリコンと炭化ケイ素等の複合体からなるものであってもよく、チタン酸アルミニウムからなるものであってもよい。これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。

- [0030] 多孔質セラミック部材の気孔率は特に限定されないが、20〜80%程度であることが望ましい。気孔率が20%未満であると、本発明のハニカム構造体がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、多孔質セラミック部材の強度が低下して容易に破壊されることがある。貫通孔の壁面粗度は、ハニカム構造体の気孔率によっても変化するので、壁面のJIS B 0601に基づく表面粗さ(最大高さ) R_y が10〜100 μm となるように、気孔を考慮に入れない巨視的な平坦性を考慮するとともに、気孔率をも考慮に入れてハニカム構造体を製造する必要がある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

- [0031] 上記多孔質セラミック部材の平均気孔径は1〜100 μm であることが望ましい。平均気孔径が1 μm 未満であると、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 μm を超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

- [0032] このような多孔質セラミック部材を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3〜50 μm 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1〜1.0 μm 程度の平均粒径を有する粉末5〜65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材を製造することができるからである。

また、上記2種類の粉末の粒径、特に大きい方の粉末の粒径を調製することにより、

貫通孔壁面の粗度を調整することができる。一体型ハニカム構造体を製造する場合においても、同様の方法をとることができる。

[0033] 上記封止材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

本発明のハニカム構造体において、上記封止材により一端部が封止された多孔質セラミック部材は、多孔質セラミックからなるものであるため、上記封止材を上記多孔質セラミック部材と同じ多孔質セラミックとすることで、両者の接着強度を高くすることができるとともに、封止材の気孔率を上述した多孔質セラミック部材と同様に調整することで、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と隔壁との間に隙間が生じたり、封止材や封止材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることを防止することができる。

[0034] 上記封止材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては特に限定されず、例えば、上述した多孔質セラミック部材を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができる。

[0035] 本発明のハニカム構造体において、シール材層13、14は、多孔質セラミック部材20間、及び、セラミックブロック15の外周に形成されている。そして、多孔質セラミック部材20間に形成されたシール材層14は、複数の多孔質セラミック部材20同士を結束する接着剤としても機能し、一方、セラミックブロック15の外周に形成されたシール材層13は、本発明のハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

[0036] 上記シール材層を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダーと、有機バインダーと、無機繊維及び／又は無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

なお、上述した通り、本発明のハニカム構造体において、シール材層は、多孔質セラミック部材間、及び、セラミックブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同

じものであってもよく、異なるものであってもよい。

- [0037] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。
- [0038] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。
- [0039] 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。
- [0040] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウィスカー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。
- [0041] シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガスの流入が可能なように、多孔質体であってもよいが、シール材層13は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層13は、本発明のハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。
- [0042] 図3(a)は、本発明のハニカム構造体の一例である一体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのB-B線断面図である。また、図3に示すハニカム構造体において、多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔と、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなるものである。
- [0043] 図3(a)に示したように、ハニカム構造体30は、多数の貫通孔31が壁部33を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロック35を含んで構成されている。貫通孔31は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔31aと

、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔31bとの2種類の貫通孔からなり、大容積貫通孔31aは、ハニカム構造体30の排気ガス出口側の端部で封止材32により封止される一方、小容積貫通孔31bは、ハニカム構造体30の排気ガス入口側の端部で封止材32により封止され、これらの貫通孔31を隔てる隔壁33がフィルタとして機能するようになっている。

図3には示していないが、多孔質セラミックブロック35の周囲には、図1に示したハニカム構造体10と同様に、シール材層が形成されていてもよい。

- [0044] このハニカム構造体30では、多孔質セラミックブロック35が焼結により製造された一体構造のものであるほかは、集合体型ハニカム構造体10と同様に構成されており、大容積貫通孔31aに流入した排気ガスは、貫通孔31を隔てる壁部33を通過した後、小容積貫通孔31bから流出するようになっている。従って、一体型ハニカム構造体30においても、集合体型ハニカム構造体の場合と同様の効果が得られる。
- [0045] また、一体型ハニカム構造体30においても、集合体型ハニカム構造体10同様、形状、大きさは任意のものであってよく、その気孔率は集合体型ハニカム構造体同様20〜80%であることが望ましく、その気孔径は1〜100 μ m程度であることが望ましい。
- [0046] 多孔質セラミックブロック35を構成する多孔質セラミックとしては特に限定されず、集合体型ハニカム構造体と同様の窒化物、炭化物、酸化物セラミックを挙げることができるが、通常、コーージェライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さいため、製造中及び使用中に熱応力によってハニカム構造体が破損するおそれが少ないからである。
- [0047] このような一体型ハニカム構造体30における封止材32は、同様に多孔質セラミックからなるものであることが望ましく、その材料としては、特に限定されないが、例えば、上述した多孔質セラミック35を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができる。
- [0048] 図1及び図3に示したような構成からなる本発明のハニカム構造体において、長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度は、15.5〜62個/ cm^2 であることが望ましい。

長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度が $62\text{個}/\text{cm}^2$ を超えると、個々の貫通孔の断面積が小さくなりすぎるので、アッシュがブリッジを形成し、目詰まりを起こしやすくなることがあり、一方、上記貫通孔の密度が $15.5\text{個}/\text{cm}^2$ 未満であると、ハニカム構造体全体としての濾過面積が減少してしまうため、パティキュレート捕集時の圧力損失が大きくなり、エンジンに大きな負荷がかかり、パティキュレートの排出量が不安定になりやすい。これに伴い、パティキュレートの捕集状態も不均一になり、再生を行った際にアッシュがブリッジを形成し、気孔への目詰まりが発生しやすくなり、これがまた圧力損失上昇の原因となることがある。

- [0049] また、上記ハニカム構造体において、貫通孔(大容積貫通孔及び／又は小容積貫通孔)の長手方向に垂直な断面の形状は、多角形であることが望ましく、四角形及び八角形であることがより望ましい。
- [0050] 多角形にすることにより、大容積貫通孔及び／又は小容積貫通孔を排気ガスが通過する際に貫通孔の形状による摩擦の大きい部分をなくし、貫通孔を通過する際の摩擦に起因する圧力損失を低くすること、または、隔壁の厚みの不均一な部分、つまり、排気ガスが局所的に通過しにくくなる部分をなくし、隔壁を通過する際の抵抗に起因する圧力損失を低くすること、このどちらかの効果を得ることができるからである。
- [0051] また、多角形のなかでも、4角形以上の多角形が望ましく、その角の少なくとも1つが鈍角であることがより望ましい。上記のようにすることで、貫通孔入口側を通過する際の摩擦及び貫通孔出口側を通過する際の摩擦に起因する圧力損失を低くすることができるからである。
- [0052] また、本発明では、長手方向に垂直な断面における上記一の容積貫通孔が隣り合う大容積貫通孔と共有する壁部と、上記一の大容積貫通孔が隣り合う上記小容積貫通孔と共有する壁部との交わる角の少なくとも1つが鈍角であることが望ましい。
- [0053] 大容積貫通孔及び／又は小容積貫通孔の断面の角部の近傍は、曲線により構成されていることが望ましい。曲線にすることにより、角部での応力集中に起因するクラックの発生を防ぐことができるからである。
- [0054] 本発明において、大容積貫通孔群と小容積貫通孔群との断面の面積の比(大容積貫通孔群／小容積貫通孔群)は、 $1.01\sim 6$ であることが望ましい。

上記面積の比(大容積貫通孔群／小容積貫通孔群)が6を超えると、小容積貫通孔群の容積が小さくなりすぎて、貫通孔出口側を通過する際の摩擦及び隔壁を通過する際の抵抗に起因する圧力損失が増大し、初期の圧力損失が大きくなってしまう。上記面積の比(大容積貫通孔群／小容積貫通孔群)は、1.2～5がより好ましい。さらに、上記面積の比(大容積貫通孔群／小容積貫通孔群)は、1.2～3.0がより一層好ましい。

[0055] また、大容積貫通孔と小容積貫通孔との断面の面積の比(大容積貫通孔／小容積貫通孔)は、1.01～6であることが望ましい。上記面積の比(大容積貫通孔／小容積貫通孔)を、開口比率ともいうこととする。

上記開口比率が6を超えると、小容積貫通孔の容積が小さくなりすぎて、貫通孔出口側を通過する際の摩擦及び隔壁を通過する際の抵抗に起因する圧力損失が増大し、初期の圧力損失が大きくなってしまう。上記開口比率は、1.2～5がより好ましい。さらに、上記開口比率は、1.2～3.0がより一層好ましい。

[0056] 図4(a)～(d)、及び、図5(a)～(f)は、本発明に係る集合体型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の断面の一部を模式的に示した断面図であり、図6は、本発明に係る一体型ハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の断面を模式的に示した断面図である。なお、一体型、集合型に拘らず、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面の形状は同じであるので、これらの図を用いて本発明のハニカム構造体における大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を説明する。

[0057] 図4(a)では、開口比率がほぼ1.55、図4(b)では、ほぼ2.54、図4(c)では、ほぼ4.45、図4(d)では、ほぼ6.00である。また、図5(a)、(c)、(e)では、上記開口比率がすべて、ほぼ4.45であり、図5(b)、(d)、(f)では、上記開口比率がすべてほぼ6.00であり、図6では、開口比率は3.0である。

[0058] 図4(a)～(d)では全て、大容積貫通孔の断面の形状は8角形であり、小容積貫通孔の断面の形状は4角形(正方形)でそれぞれ交互に配列されており、小容積貫通孔の断面積を変化させ、大容積貫通孔の断面形状を少し変化させることにより、開口比率を任意に変動させることが容易にできる。同様に、図5、6に示すハニカム構造体に関しても任意にその開口比率を変動させることができる。

- [0059] なお、図5(a)ー(b)に示すハニカム構造体160、260では、大容積貫通孔161a、261aの断面の形状は五角形であり、そのうちの3つの角がほぼ直角となっており、小容積貫通孔161b、261bの断面の形状は4角形で、それぞれ大きな四角形の斜めに対向する部分を占めるように構成されている。図5(c)ー(d)に示すハニカム構造体170、270では、図4(a)ー(d)に示す断面の形状を変形したものであって、大容積貫通孔171a、271aと小容積貫通孔171b、271bとが共有する隔壁を小容積貫通孔側にある曲率を持って広げた形状である。この曲率は任意のものであってよい。
- [0060] ここでは、大容積貫通孔171a、271aと小容積貫通孔171b、271bとが共有する隔壁を構成する曲線が1/4円に相当するものを例示する。
- [0061] 図5(e)ー(f)に示すハニカム構造体180、280では、大容積貫通孔181a、281a及び小容積貫通孔281b、281bは4角形(長方形)からなり、図のように、2つの大容積貫通孔と2つの小容積貫通孔を組み合わせると、ほぼ正方形となるように構成されている。
- [0062] 図6に示すハニカム構造体60では、基盤の目に当たる部分に四角形の小容積貫通孔61bが形成された構成となっており、大容積貫通孔61aは、四角の四隅が小さな四角形状に欠けた形状となっており、これらを隔てる隔壁62a、62bが形成されている。
- [0063] 本発明において、隣り合う大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離とは、等しいことが望ましい。
- 「隣り合う上記大容積貫通孔の上記断面の重心間距離」とは、一の大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心と、隣り合う大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心との最小の距離をいい、一方、「隣り合う上記小容積貫通孔の上記断面の重心間距離」とは、一の小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心と、隣り合う小容積貫通孔の重心との最小の距離のことをいう。
- [0064] 上記2つの重心間距離が等しいとき、再生時に熱が均一に拡散することで、ハニカム構造体内部の局所的な温度の偏りがなくなり、長期間繰り返し使用しても、熱応力に起因するクラック等が発生することのない耐久性に優れたフィルタとなるからである。

[0065] 本発明のハニカム構造体をフィルタとして用いると、ハニカム構造体を構成する貫通孔の内部に捕集したパーティキュレートが次第に堆積していく。

本発明では、貫通孔壁面のJIS B 0601に基づく表面粗さ(最大高さ) R_y を10〜100 μm としているため、貫通孔壁面の気孔と粒子も適切に配置されて適切な凹凸を形成しており、このような凹凸に起因してパーティキュレートが貫通孔壁面に均一に堆積しやすいため、パーティキュレートを捕集した際の圧力損失を低く抑えることができる。

[0066] また、パーティキュレートの堆積量が多くなると圧力損失が次第に大きくなり、一定値を超えると、エンジンへの負荷が大きくなりすぎるため、パーティキュレートを燃焼させることにより、フィルタを再生させる。

パーティキュレート中には、燃焼して消滅する炭素等のほかに、燃焼により酸化物となる金属等が含まれており、パーティキュレートを燃焼させても、これら金属の酸化物等がフィルタ中にアッシュとして残留する。

[0067] アッシュの残留の仕方は、フィルタの構造等に大きく影響されるが、本発明では、上述したように、貫通孔壁面のJIS B 0601に基づく表面粗さ(最大高さ) R_y を10〜100 μm としているため、再生処理を行った際に、アッシュが貫通孔内を排気ガスの出口側まで移動しやすく、貫通孔の壁面にアッシュに起因する目詰まりが発生しにくい。ため、大容積貫通孔の容積を有効に利用することが可能となり、圧力損失を長時間に渡って低い状態に保つことができ、エンジンへの負荷を低減することができる。とともに、長寿命のハニカム構造体を提供することができる。このため、逆洗浄等のメンテナンス費用を低く抑えることができる。

[0068] 次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

本発明のハニカム構造体の構造が図3に示したような、その全体が一の焼結体から構成された一体型ハニカム構造体である場合、まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3に示したハニカム構造体30と略同形状のセラミック成形体を作製する。

[0069] この際、例えば、貫通孔が大容積貫通孔と小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなる押出成形に使用する金型を、貫通孔の密度に合わせて選定する。

[0070] 上記原料ペーストは、製造後の多孔質セラミックブロックの気孔率が20〜80%となる

ものであれば特に限定されず、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末にバインダー及び分散媒液を加えたものを挙げることができる。

- [0071] 上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1〜10重量部程度が望ましい。

- [0072] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

- [0073] これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

- [0074] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

- [0075] さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)及びムライトバルーン等を挙げるができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

- [0076] 本発明のハニカム構造体では、貫通孔壁面のJIS B 0601に基づく表面粗さ R_y は、10〜100 μm であるので、製造されたハニカム構造体の貫通孔壁面が上記粗度を有する粗面となるように、押出成形を行う際に用いる金型の貫通孔表面形成部分を粗化する方法をとることができる。

下記の乾燥工程で乾燥条件を変化させることにより、表面粗度を変化させることもできるが、条件によっては、生成形体にクラックが形成されてしまうため、乾燥条件は、従来の製造方法から余り変化させない方が望ましい。

- [0077] さらに、ハニカム構造体の密度(気孔率)を変化させることにより、貫通孔表面の粗度を変化させることができる。この場合、原料ペースト中に含まれる2種類のセラミック粉末の粒子径の組み合わせ等を変化させることにより、ハニカム構造体の密度を変えることができる。
- [0078] 次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封止処理を施す。
- [0079] 上記封止材ペーストとしては、後工程を経て製造される封止材の気孔率が20〜80%となるものであれば特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることが望ましい。上記封止処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子が沈降することを防止することができるからである。
- [0080] 次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成されたハニカム構造体を製造することができる。
- なお、上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件等は、従来から多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造する際に用いられている条件を適用することができる。
- 上記貫通孔の壁面の粗度は、得られたハニカム構造体の貫通孔にサンドブラスト処理等の粗化処理を施すことにより調整してもよい。
- [0081] また、本発明のハニカム構造体の構造が、図1に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体である場合、まず、上述したセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図2に示した多孔質セラミック部材20のような形状の生成形体を作製する。この際、製造されたハニカム構造体の貫通孔壁面が所定の粗度を有する粗面となるように、押出成形を行う際に用いる金型の貫通孔表面形成部分を粗化する方法をとることができる。
- [0082] なお、上記原料ペーストは、上述した集合体型ハニカム構造体において説明した原

料ペーストと同様のものを挙げることができる。

- [0083] 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を封止する封止処理を施す。

なお、上記封止材ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した封止材ペーストと同様のものを挙げることができ、上記封止処理は、封止材ペーストを充填する対象が異なるほかは、上述した一体型ハニカム構造体の場合と同様の方法を挙げることができる。

- [0084] 次に、上記封止処理を経た乾燥体に所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を製造することができる。

なお、上記生成形体の脱脂及び焼成の条件等は、従来から多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたハニカム構造体を製造する際に用いられている条件等を適用することができる。

- [0085] 次に、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層を形成し、このシール材ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材20の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、上述した本発明のハニカム構造体において説明した通りであるのでここではその説明を省略する。

- [0086] 次に、この多孔質セラミック部材20の積層体を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、セラミックブロック15を作製する。

- [0087] そして、セラミックブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層13を形成することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたハニカム構造体を製造することができる。

- [0088] このようにして製造したハニカム構造体はいずれも柱状であり、その構造は、図1や図

2に示した通りである。

[0089] 本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図7は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[0090] 図7に示したように、排気ガス浄化装置800は、主に、本発明のハニカム構造体80、ハニカム構造体80の外方を覆うケーシング830、ハニカム構造体80とケーシング830との間に配置された保持シール材820、及び、ハニカム構造体80の排気ガス流入側に設けられた加熱手段810から構成されており、ケーシング830の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管840が接続されており、ケーシング830の他端部には、外部に連結された排出管850が接続されている。なお、図7中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図7において、ハニカム構造体80は、図1に示したハニカム構造体10であつてもよく、図3に示したハニカム構造体30であつてもよい。

[0091] このような構成からなる排気ガス浄化装置800では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管840を通してケーシング830内に導入され、ハニカム構造体80の貫通孔から壁部(隔壁)を通過してこの壁部(隔壁)でパティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管850を通して外部へ排出されることとなる。

[0092] そして、ハニカム構造体80の壁部(隔壁)に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体80の再生処理が行われる。

上記再生処理では、加熱手段810を用いて加熱されたガスをハニカム構造体80の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカム構造体80を加熱し、壁部(隔壁)に堆積したパティキュレートを燃焼除去させるのである。

本発明では、上記方法のほか、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

[0093] また、本発明のハニカム構造体の気孔中には、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、本発明のハニカム構造体は、排気ガス中の

パティキュレートを捕集するハニカム構造体として機能するとともに、排気ガスに含有される上記CO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒コンバータとして機能する。また、場合によっては、パティキュレートの燃焼温度を低下させることができる。

- [0094] 上記触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。この貴金属からなる触媒は、所謂、三元触媒であり、このような三元触媒が担持された本発明のハニカム構造体は、従来公知の触媒コンバータと同様に機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカム構造体が触媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

但し、本発明のハニカム構造体に担持させることができる触媒は、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒であれば、任意のものを担持させることができる。

実施例

- [0095] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

(1) 平均粒径11 μm の α 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5 μm の β 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、貫通孔に該当する部分の面粗度Raが10 μm の金型を用いて押出成形を行い、図4(a)～(d)に示した断面形状と略同様に、開口比率を、2.54となるように生成形体を作製した。

- [0096] 次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が42%、平均気孔径が9 μm 、その大きさが34.3mm×34.3mm×150mmで、貫通孔の数が23.3個/cm²、実質的に全ての隔壁23の厚さが0.41mmの炭化珪素焼結体であり、大容積貫通孔と小容積貫通孔

とを備えた多孔質セラミック部材20を製造した。

なお、得られた多孔質セラミック部材20の一方の端面においては、大容積貫通孔21aのみを封止材により封止し、他方の端面においては、小容積貫通孔21bのみを封止材により封止した。

[0097] (2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6 μ mの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、上記多孔質炭化珪素部材を多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、円柱形状のセラミックブロックを作製した。

このとき、上記多孔質セラミック部材を結束するシール材層の厚さが1.0mmとなるように調整した。

[0098] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 μ mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO₂の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0099] 次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ0.2mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、直径が144mmの円柱形状のハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の貫通孔を構成する壁面の面粗度、ハニカム構造体の気孔率を表1に示す。

[0100] (実施例2~6、及び、実施例11~13)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とし、壁厚を表1に示す値となるように設定したほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0101] (実施例7)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形

状とするとともに、焼成条件を2000℃、3時間としたほかは、実施例1と同様にして、多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0102] (実施例8)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とするとともに、焼成条件を2200℃、1時間としたほかは、実施例1と同様にして、多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0103] (実施例9)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とするとともに、平均粒径50 μm の α 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径0.5 μm の β 型炭化珪素粉末20重量%とからなる混合物100重量部、有機バインダー(メチルセルロース)15重量部、及び、水20重量部を用いて混合組成物を得、焼成条件を2300℃、3時間としたほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0104] (実施例10)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とするとともに、平均粒径50 μm の α 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径0.5 μm の β 型炭化珪素粉末20重量%とからなる混合物100重量部、有機バインダー(メチルセルロース)15重量部、及び、水20重量部を用いて混合組成物を得、焼成条件を2300℃、6時間としたほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0105] (比較例1)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とし、壁厚を表1に示す値となるように設定したほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

なお、比較例1に係るハニカム構造体は、図8に示すハニカム構造体400であり、壁部402を隔てて形成された貫通孔401の断面積は、端部を除いて、全て同じ値となっている。

[0106] (比較例2)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とするともに、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末40重量%とからなる混合物100重量部、有機バインダー(メチルセルロース)5重量部、及び、水20重量部を用いて混合組成物を得、焼成条件を 1800°C 、3時間としたほかは、実施例1と同様にして、多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0107] (比較例3)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とするともに、平均粒径 $50\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末20重量%とからなる混合物100重量部、有機バインダー(メチルセルロース)15重量部、及び、水20重量部を用いて混合組成物を得、焼成条件を 2300°C 、12時間としたほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0108] (比較例4)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形

状とするとともに、平均粒径 $50\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末20重量%とからなる混合物100重量部、有機バインダー(メチルセルロース)15重量部、及び、水20重量部を用いて混合組成物を得、焼成条件を 2300°C 、24時間としたほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。

得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0109] (参考例1)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を図9に示す形状としたほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

なお、参考例1に係るハニカム構造体は、図9に示すハニカム構造体200であり、貫通孔は、その断面が六角形の容積貫通孔201と三角形の小容積貫通孔202とからなり、小容積貫通孔202の数が大容積貫通孔201の約2倍となっている。

[0110] (参考例2、3)

(1)の工程において、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の断面形状を表1に示す形状とし、壁厚を表1に示す値となるように設定したほかは、実施例1と同様にして多孔質セラミック部材を製造し、続いて、ハニカム構造体を製造した。得られたハニカム構造体の壁厚、貫通孔壁面の面粗度 R_y 、貫通孔の密度、気孔率を表1に示す。

[0111] (評価方法)

(1) 貫通孔壁面の面粗度の測定

各実施例、比較例及び参考例に係るハニカム構造体を、貫通孔が露出するように貫通孔に平行に切断し、表面粗さ測定機(東京精密社製 サーフコム 920A)を用いて貫通孔表面の粗度を測定し、その結果からJIS B 0601に基づく表面粗さ R_y を決定した。その結果を表1に示す。

(2) 圧力損失変化

図7に示したように、各実施例、比較例及び参考例に係るハニカム構造体をエンジン

の排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数 3000min^{-1} 、トルク 50Nm で所定の時間運転し、パーティキュレート捕集量を測定するとともに、圧力損失を測定した。そのときの初期圧力損失の値及びパーティキュレート $6(\text{g/L})$ 捕集時の圧力損失を表1に示す。

[0112] (3) アッシュ重量と圧力損失との関係

図7に示したように、各実施例、比較例及び参考例に係るハニカム構造体をエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数 3000min^{-1} 、トルク 50Nm で所定の時間運転し、その後に再生処理を繰り返す実験を行い、ハニカム構造体を構成する貫通孔に充填されたアッシュ重量を測定するとともに、ハニカム構造体の圧力損失を測定した。アッシュ 150g 堆積時の圧力損失の値を表1に示す。

図10は、貫通孔密度と圧力損失との関係を示したグラフであり、図11は、貫通孔壁面の面粗度と圧力損失との関係を示すグラフである。

[0113] (4) 気孔率の測定

アルキメデス法により気孔率を測定した。その結果を表1に示す。

[0114] [表1]

	断面形状	壁厚 (mm)	貫通孔壁面 の面粗度 Ry (μm)	貫通孔の密度 (個/ cm^2)	気孔率 (Vol%)	初期圧損 (kPa)	ハニカムレート6(g/L) 捕集時の圧損 (kPa)	7ヶ月150g 堆積時の圧損 (kPa)
実施例 1	図4(a)~(d)	0.41	33	23.3	42	4.8	8.7	10.0
実施例 2	図5(c)~(d)	0.41	33	23.3	42	4.9	8.8	10.4
実施例 3	図5(e)	0.41	33	23.3	42	4.9	8.6	10.2
実施例 4	図5(f)	0.41	33	23.3	42	4.9	8.6	10.2
実施例 5	図5(a)~(b)	0.41	33	23.3	42	5.0	8.7	10.3
実施例 6	図6	0.41	33	23.3	42	5.9	9.9	10.8
実施例 7	図4(a)~(d)	0.41	15	23.3	42	6.3	10.5	14.6
実施例 8	図4(a)~(d)	0.41	20	23.3	42	5.0	9.0	10.7
実施例 9	図4(a)~(d)	0.41	70	23.3	50	4.4	11.5	11.9
実施例 10	図4(a)~(d)	0.41	90	23.3	50	4.4	11.7	13.2
実施例 11	図4(a)~(d)	0.41	33	15.5	42	4.2	8.9	14.8
実施例 12	図4(a)~(d)	0.35	33	46.5	42	5.6	8.4	11.4
実施例 13	図4(a)~(d)	0.35	33	54.3	42	5.8	8.2	13.8
比較例 1	図8	0.41	33	23.3	42	4.6	9.1	19.3
比較例 2	図4(a)~(d)	0.41	9	23.3	42	6.9	12.0	22.5
比較例 3	図4(a)~(d)	0.41	110	23.3	50	4.0	12.0	23.0
比較例 4	図4(a)~(d)	0.41	120	23.3	55	3.9	12.1	23.3
参考例 1	図9	0.41	33	23.3	42	6.7	10.7	18.6
参考例 2	図4(a)~(d)	0.41	33	14.0	42	4.0	9.0	18.5
参考例 3	図4(a)~(d)	0.35	33	69.8	42	6.5	9.2	18.7

[0115] 表1及び図10、11に示した結果より明らかなように、実施例に係るハニカム構造体は、比較例に係るハニカム構造体に比べて、初期の圧力損失に有意差はないが、貫通

孔の密度が本発明の範囲外の場合、及び、貫通孔を構成する壁面の面粗度が本発明の範囲外では、パティキュレート6(g/L)捕集時の圧力損失、及び、アッシュを150g堆積した際の圧力損失の増大量が小さい。このように本発明では、パティキュレート捕集時の圧力損失を低く保つことができるとともに、アッシュの堆積に起因する圧力損失を長時間に渡って低い状態に保つことができ、大容積貫通孔の容積を有効に利用することが可能となり、エンジンへの負荷を低減することができるとともに、長寿命のハニカム構造体を提供することができる。このため、逆洗浄等のメンテナンス費用を低く抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0116] [図1]本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

[図2](a)は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

[図3](a)は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカム構造体のB-B線断面図である。

[図4](a)～(d)は、本発明のハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の長さ方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[図5](a)～(f)は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した縦断面図である。

[図6]本発明のハニカム構造体の他の一例を模式的に示した縦断面図である。

[図7]本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図8]従来のハニカム構造体の一例を模式的に示した断面図である。

[図9]ハニカム構造体の一例を模式的に示した断面図である。

[図10]実施例、比較例及び参考例に係るハニカム構造体の貫通孔密度と圧力損失との関係を示したグラフである。

[図11]実施例、比較例及び参考例に係るハニカム構造体の貫通孔壁面の面粗度と圧力損失との関係を示すグラフである。

符号の説明

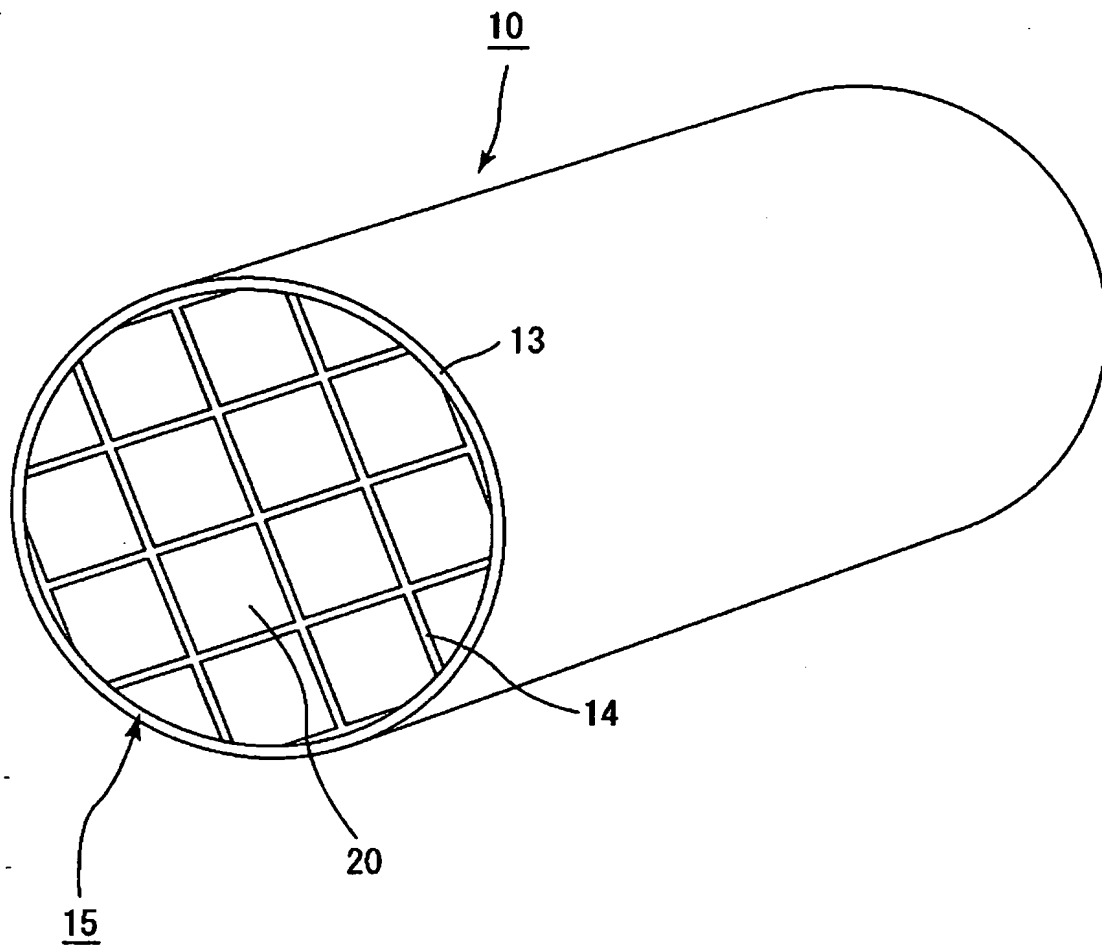
- [0117] 10、30 ハニカム構造体
13、14 シール材層
15 セラミックブロック
20、40、50、70 多孔質セラミック部材
21a、31a、41a、51a、71a 大容積貫通孔
21b、31b、41b、51b、71b 小容積貫通孔
22 封止材
23、43、53、73 隔壁
33 壁部
160、170、180、260、270、280 多孔質セラミック部材
161a、171a、181a、261a、271a、281a 大容積貫通孔
161b、171b、181b、261b、271b、281b 小容積貫通孔
163、173、183、263、273、283 壁部
60 多孔質セラミック部材
61a 大容積貫通孔
61b 小容積貫通孔
62a、62b 壁部

請求の範囲

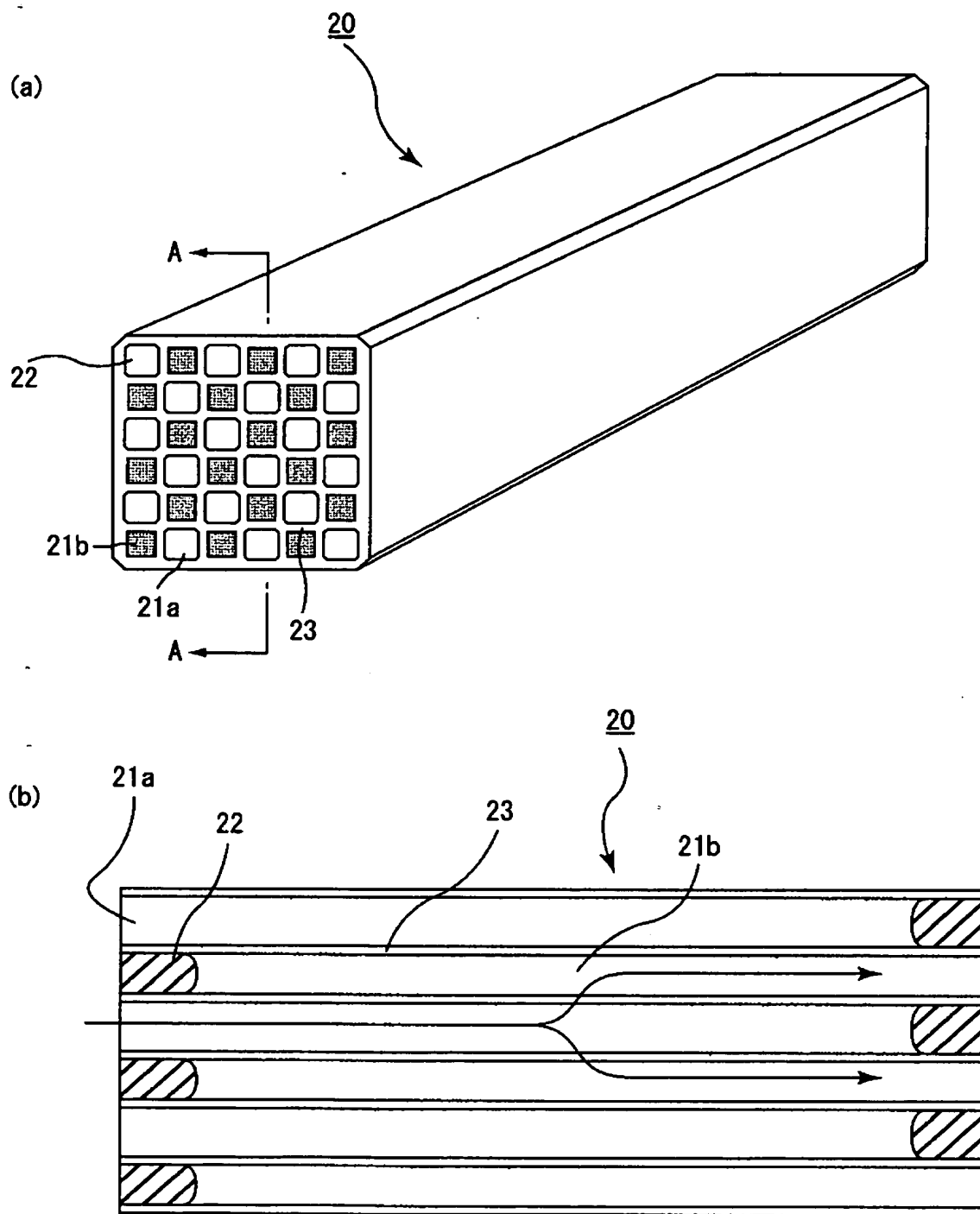
- [1] 多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロックからなるハニカム構造体であって、
前記多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和が相対的に大きくなるように、前記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、前記断面における面積の総和が相対的に小さくなるように、前記ハニカム構造体の他方の端部で封止されてなる小容積貫通孔群とからなり、
前記貫通孔壁面の表面粗さ R_y は、 $10\sim 100\mu\text{m}$ であることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 長手方向に垂直な断面における貫通孔の密度は、 $15.5\sim 62\text{個}/\text{cm}^2$ である請求項1に記載のハニカム構造体。
- [3] 多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔と、前記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
- [4] 貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、多角形である請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [5] 貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、八角形及び四角形である請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [6] 大容積貫通孔群と小容積貫通孔群との断面の面積の比(大容積貫通孔群/小容積貫通孔群)は、 $1.01\sim 6$ である請求項1～5のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [7] 大容積貫通孔と小容積貫通孔との断面の面積の比(大容積貫通孔/小容積貫通孔)は、 $1.01\sim 6$ である請求項3～6のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [8] 長手方向に垂直な断面における前記一の容積貫通孔が隣り合う大容積貫通孔と共有する壁部と、前記一の容積貫通孔が隣り合う前記小容積貫通孔と共有する壁部との交わる角の少なくとも1つが鈍角である請求項3～7のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [9] 大容積貫通孔及び/又は小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の角部の近傍が曲線により構成されている請求項3～8のいずれか1に記載のハニカム構造体。

- [10] 隣り合う大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離とが等しい請求項3～9のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [11] 多孔質セラミックブロックは、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されることにより構成されている請求項1～10のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [12] 車両の排気ガス浄化装置に使用される請求項1～11のいずれか1に記載のハニカム構造体を用いたフィルタ。

[図1]

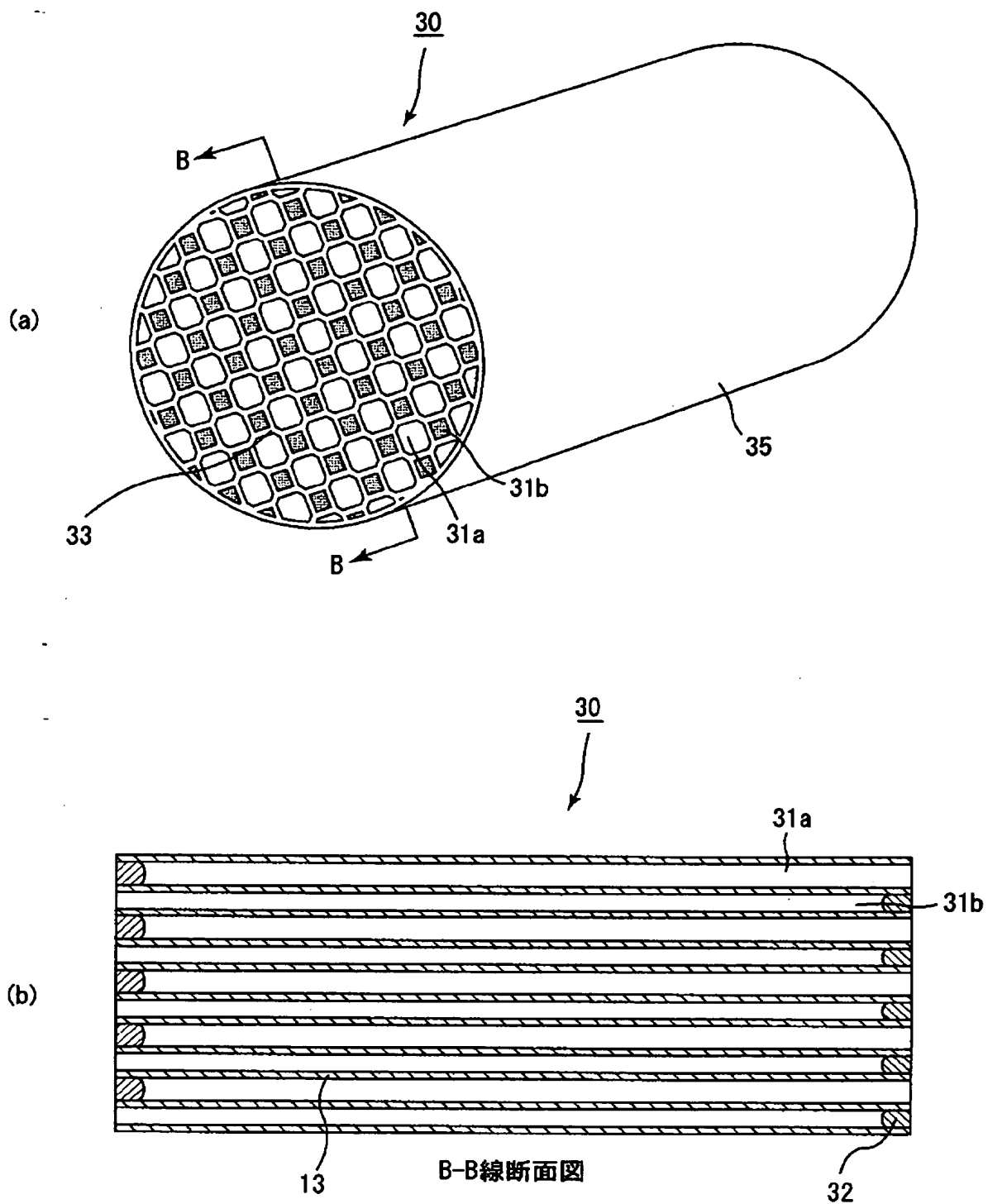


[図2]

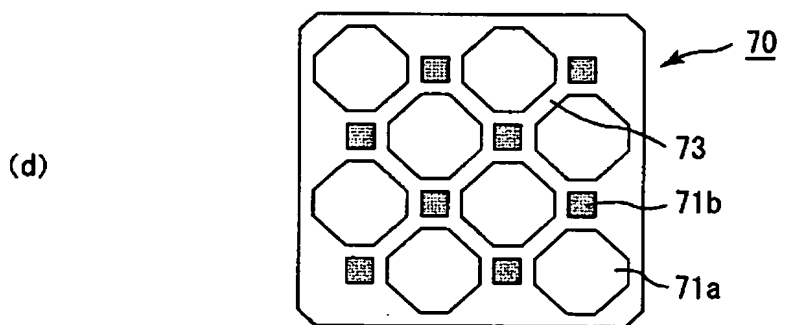
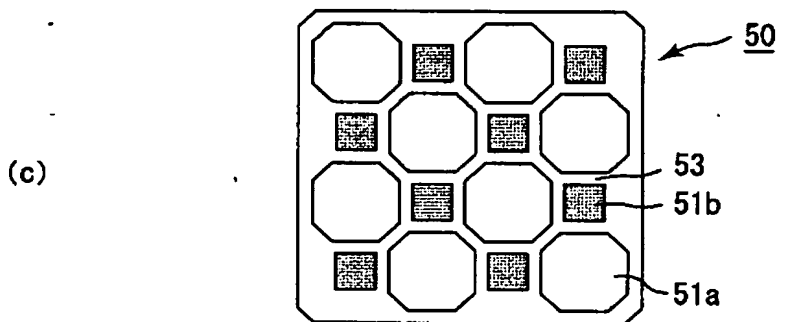
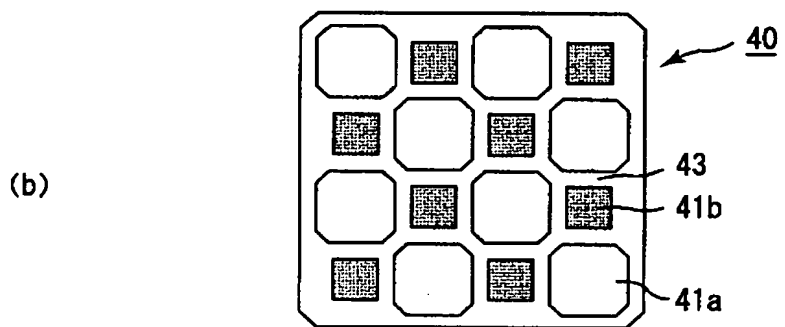
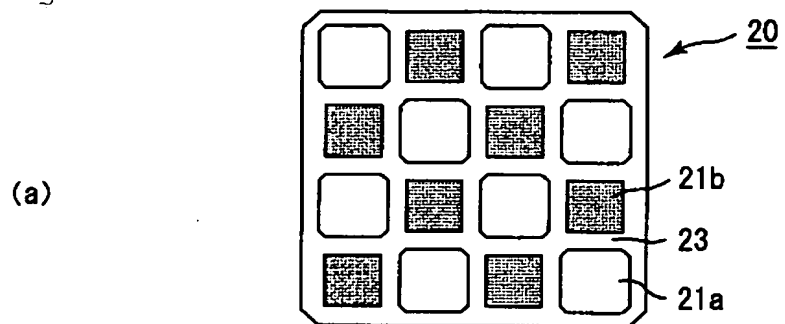


A-A線断面図

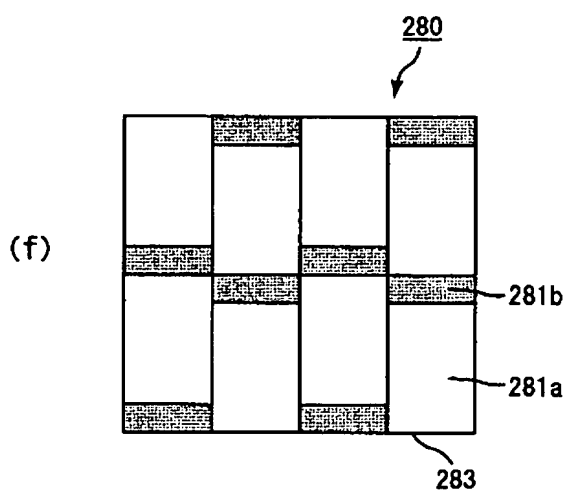
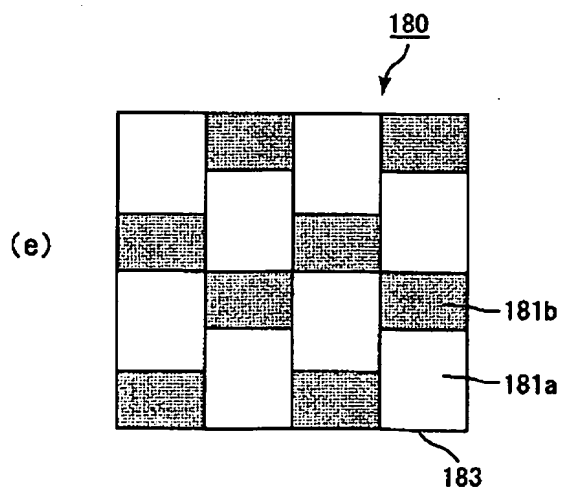
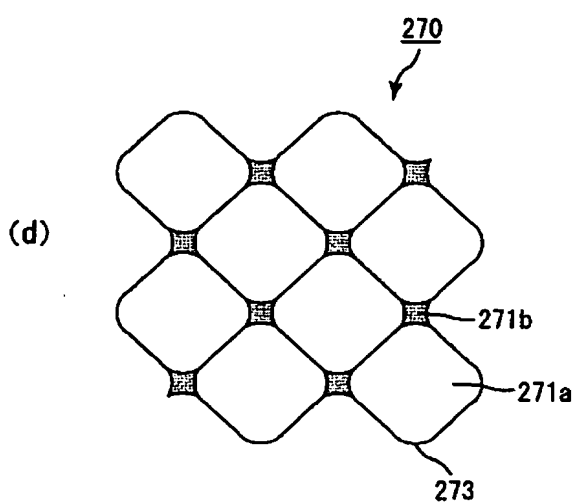
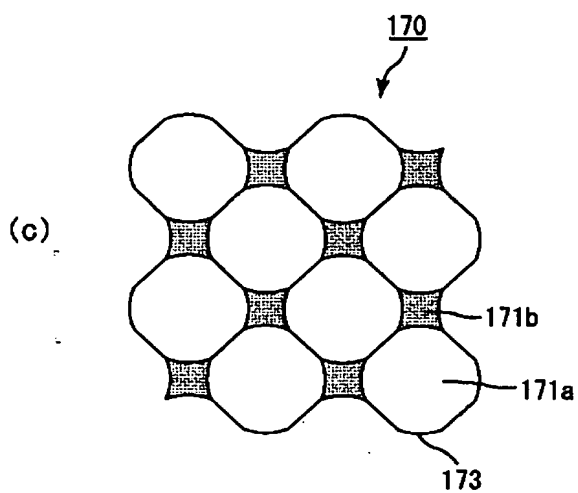
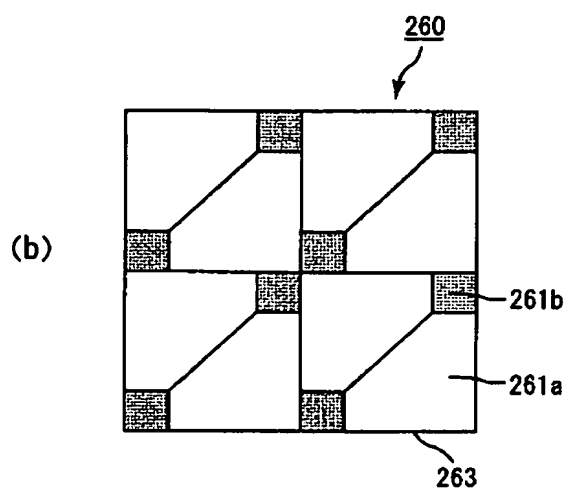
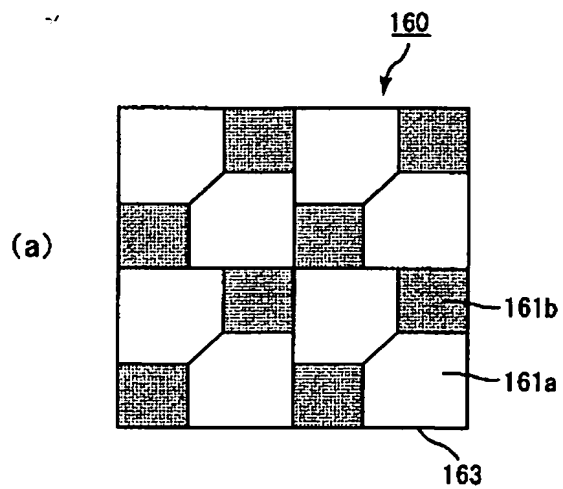
[図3]



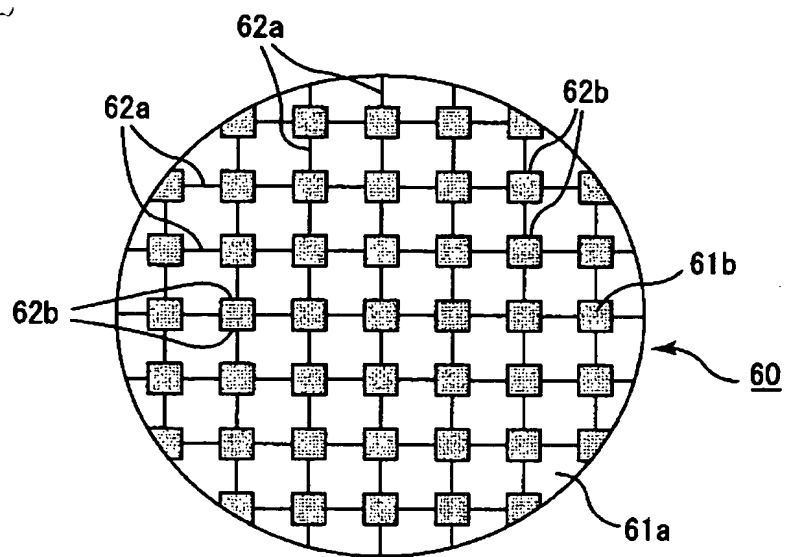
[図4]



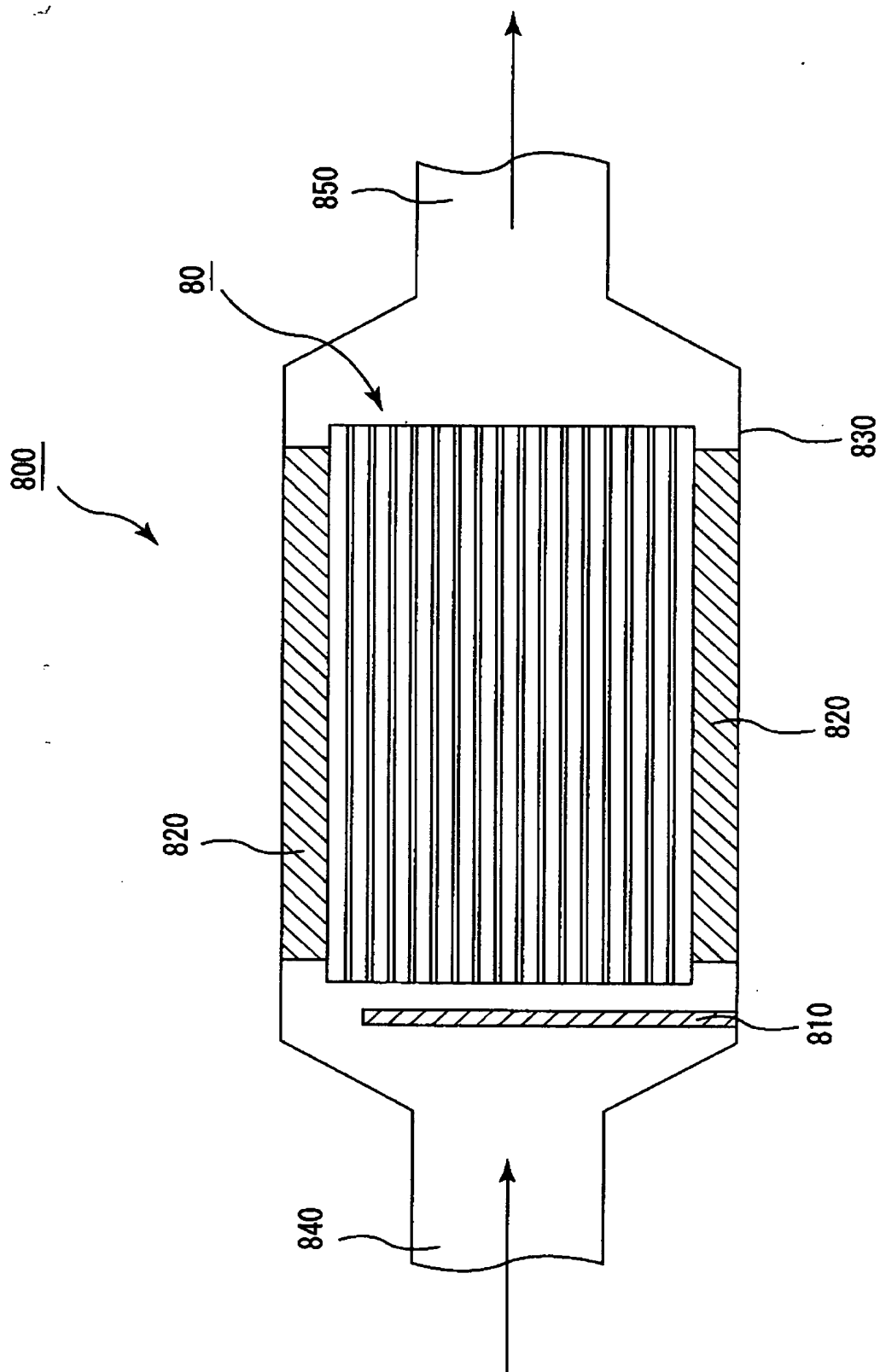
[図5]



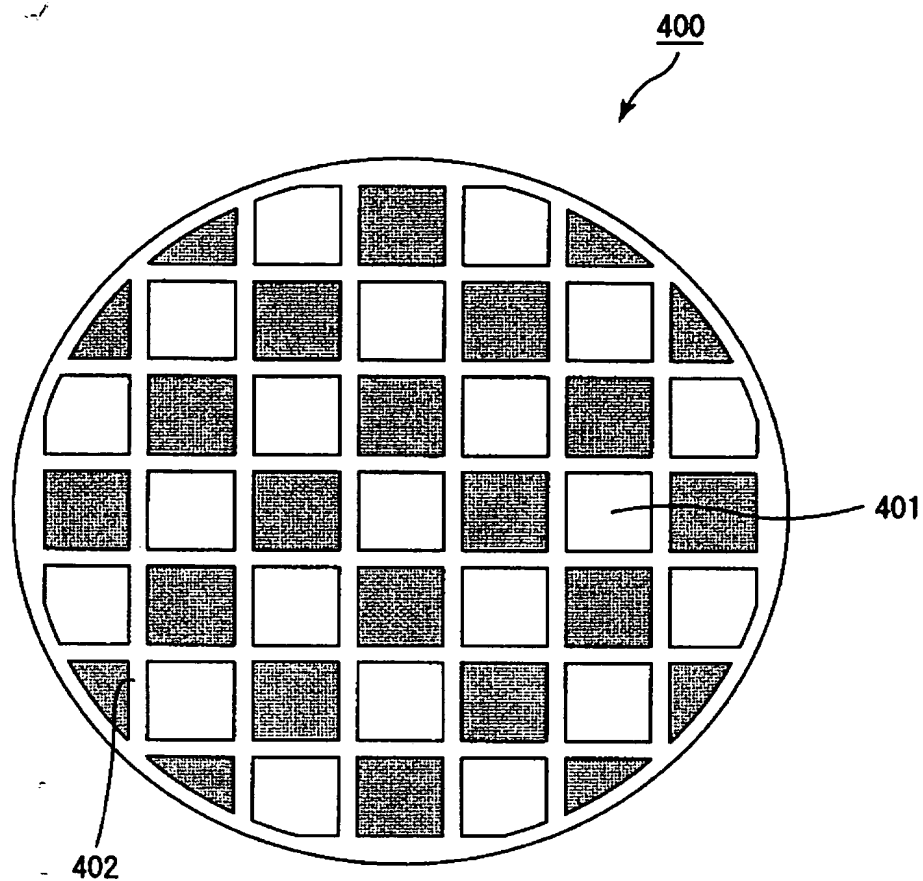
[図6]



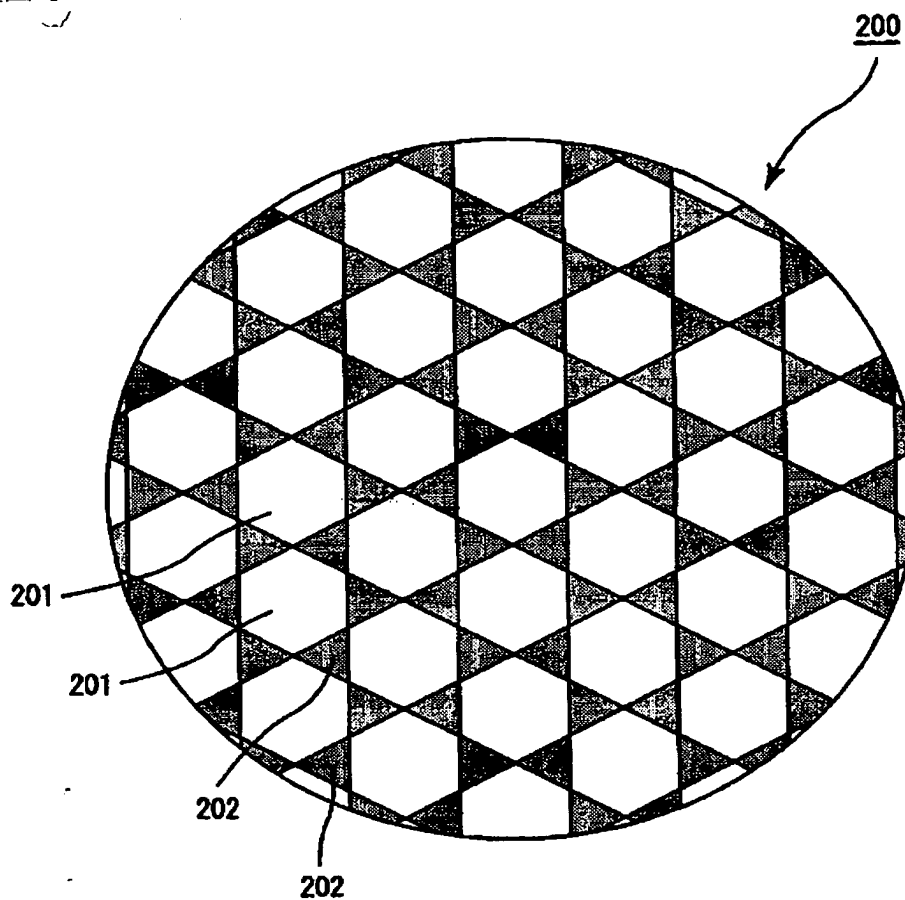
[図7]



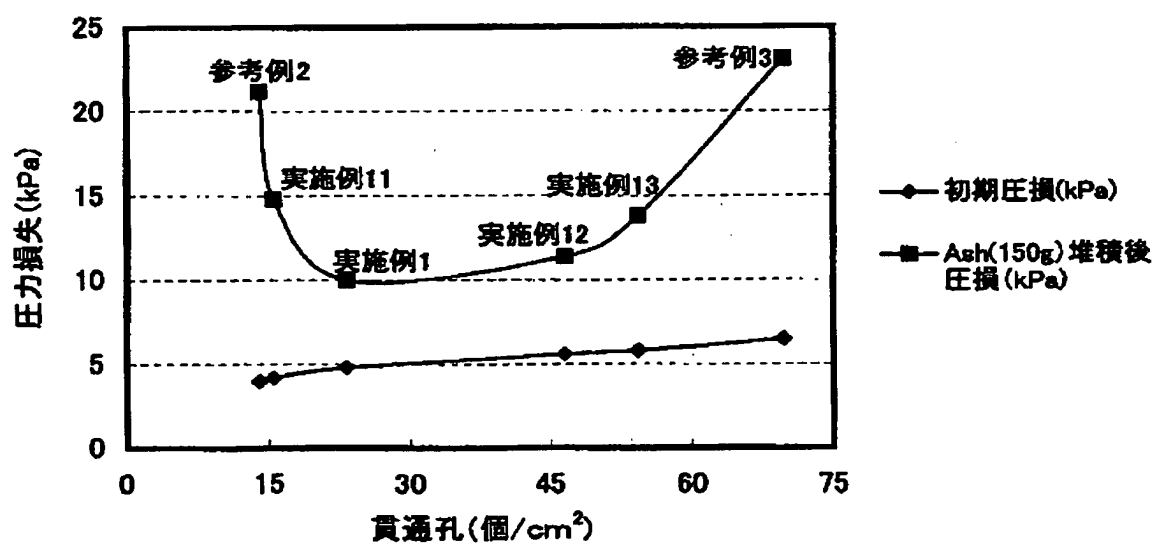
[図8]



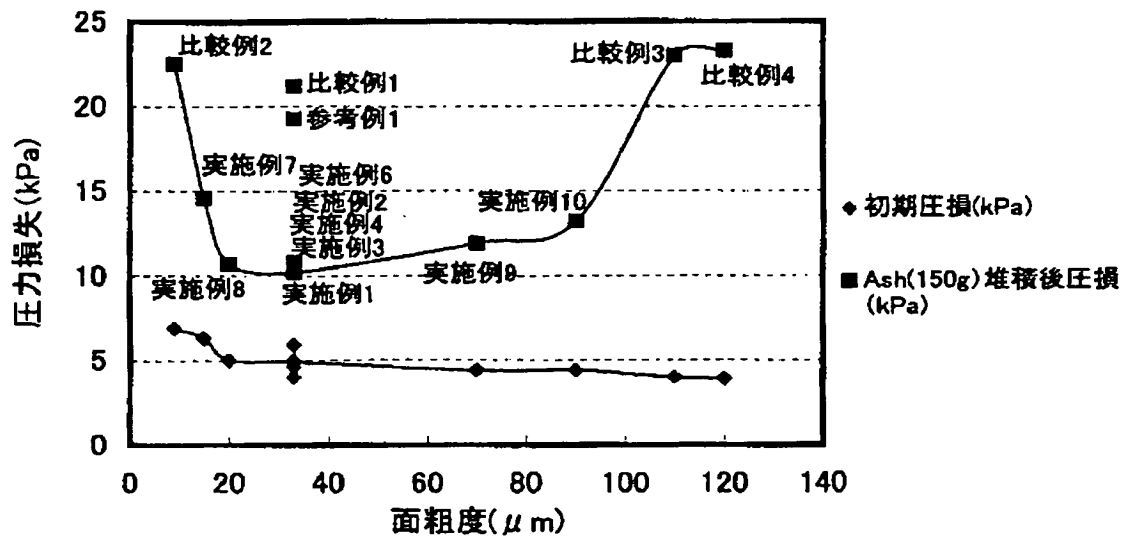
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 63-185425 A (NGK Insulators, Ltd.), 01 August, 1988 (01.08.88), Full text; Fig. 1 & EP 277012 A1 & US 4857089 A	1-5, 10-12 6-9
Y A	JP 2003-1029 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 January, 2003 (07.01.03), Par. No. [0015] (Family: none)	1-5, 10-12 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 October, 2004 (12.10.04)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007942

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 73813/1992 (Laid-open No. 47620/1994) (Ibiden Co., Ltd.), 28 June, 1994 (28.06.94), Par. No. [0011] (Family: none)	11
A	JP 2003-49627 A (Toyota Motor Corp.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text; all drawings & WO 03/014539 A1 & US 2003/0167755 A1	1-12
A	JP 2001-206780 A (NGK Insulators, Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Full text; all drawings & WO 01/53232 A1 & US 6395370 B1 & EP 1174399 A1	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/007942

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. F01N 3/02, B01D 39/20

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. F01N 3/02, B01D 39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-185425 A (日本碍子株式会社), 1988. 08.01, 全文, 第1図	1-5, 10 -12
A	& EP 277012 A1 & US 4857089 A	6-9
Y	JP 2003-1029 A (日立金属株式会社), 2003. 01.07, 段落0015 (ファミリーなし)	1-5, 10 -12
A		6-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12.10.2004

国際調査報告の発送日 26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
亀田 貴志

3T 9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願4-73813号 (日本国実用新案登録出願公開6-47620号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したCD-ROM (イビデン株式会社), 1994. 06. 28, 段落0011 (ファミリーなし)	11
A	JP 2003-49627 A (トヨタ自動車株式会社), 2003. 02. 21, 全文, 全図 & WO 03/014539 A1 & US 2003/0167755 A1	1-12
A	JP 2001-206780 A (日本碍子株式会社), 2001. 07. 31, 全文, 全図 & WO 01/53232 A1 & US 6395370 B1 & EP 1174399 A1	1-12